

PAUTAS DE DISTRIBUCION DE ESPECIES DE LAS TIERRAS RARAS EN SOLUCIONES ACIDAS NATURALES

M. J. Gimeno *, L. F. Auqué **, P. L. López **, J. Gómez ** y J. Mandado **

RESUMEN

En este trabajo se analizan las pautas generales de especiación de las Tierras Raras (TR) en aguas ácidas mediante la utilización de muestras procedentes de cuatro sistemas naturales distintos (en Brasil, España, Canadá y USA). Los caracteres geoquímicos del conjunto de muestras seleccionado permiten considerar variaciones de pH de 3,3 a 5,2, un rango relativamente amplio de concentraciones de $\text{SO}_4^{=}$, F^- y PO_4^{3-} y diferencias en los contenidos de TR de hasta cuatro órdenes de magnitud. Las pautas de distribución de TR normalizadas frente a NASC en casi todas las aguas estudiadas muestran un marcado enriquecimiento en las Tierras Raras Intermedias (TRI).

Los cálculos de especiación realizados con el código PHREEQE muestran que la distribución de especies de las TR se encuentra controlada por los complejos sulfatados (LnSO_4^+ principalmente) y, en menor proporción, por las formas iónicas libres (Ln^{3+}). Sólo cuando las concentraciones de sulfato son considerablemente bajas, las formas libres se encuentran en proporciones preponderantes sobre las de los complejos sulfatados.

Los otros ligandos presentes en las soluciones ácidas (PO_4^{3-} y F^-) no entran en competición con el sulfato en la especiación de las Tierras Raras (al menos para el rango de concentración abarcado por las muestras manejadas) por distintos motivos. Las concentraciones de PO_4^{3-} no son lo suficientemente elevadas como para incidir en la especiación de esos elementos. El F^- presenta, en casi todas las muestras, valores de concentración suficientes como para influir, *a priori*, en la especiación de los lantánidos; sin embargo este ligando forma complejos con el aluminio en solución de manera preferente. Por ello, las normalmente altas concentraciones de este último elemento en soluciones ácidas evitan que el F^- compita con el $\text{SO}_4^{=}$ en la distribución de especies de las Tierras Raras, impidiendo los notables efectos de aquel ligando en la especiación de esos elementos.

Desde un punto de vista metodológico, los resultados obtenidos señalan la necesidad de determinar las concentraciones de aluminio para una correcta realización de los cálculos de especiación de Tierras Raras en aguas ácidas.

Palabras clave: Aguas ácidas, Tierras Raras, cálculos de especiación.

ABSTRACT

A speciation analysis of Rare Earth elements (REE) in acidic waters of four natural systems in Brasil, Spain, Canada and USA is carried out. The geochemical diversity of the samples span a pH range of 3.3-5.2, a fairly broad range of $\text{SO}_4^{=}$, F^- and PO_4^{3-} concentrations and a difference in measured REE concentrations of four orders of magnitude. The shale-normalized REE patterns show a systematic, almost universal, IREE enrichment in all the acidic waters studied.

From REE speciation calculations using the PHREEQE code, it can be concluded that the dominant forms of REEs are sulfate complexes (mainly LnSO_4^+) with minor free ionic species (Ln^{3+}). These free ionic species only became dominant when sulfate concentrations in waters are very low.

* Programa de Comportamiento Ambiental de Contaminantes Convencionales. Instituto de Medio Ambiente-CIEMAT. Avda. Complutense, 22. 28040 Madrid.

** Area de Petrología y Geoquímica. Departamento de Ciencias de la Tierra. Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza. 50009 Zaragoza.

Other ligands present in solution (PO_4^{3-} and F^-) do not compete with sulfate in REE speciation in the concentration range spanned by the samples. At least two reasons can be put forward to explain this result: (i) PO_4^{3-} concentrations are too low to affect REE speciation and (ii) F^- which is present in concentrations high enough to interfere with lanthanide speciation, actually associates with aluminum.

Aluminum, usually in high concentrations in acidic waters, is then the responsible of inhibiting REE fluoride complexation and hence, of inhibiting the important effect that this ligand has in REE speciation. Therefore, analytical determination of aluminum must be performed in order to properly calculate REE speciation in acidic waters.

Key words: Acidic waters, REE, speciation calculations.

Introducción

El estudio del comportamiento geoquímico de las Tierras Raras (TR) en solución ha sido objeto de una creciente atención en los últimos años. Los trabajos desarrollados inicialmente sobre los contenidos y pautas de distribución de estos elementos en aguas marinas han comenzado a diversificarse a otros tipos de soluciones naturales en variados ambientes geológicos. Ello ha llevado a la necesidad de delimitar los procesos efectivos de formación de complejos de las Tierras Raras en soluciones con caracteres composicionales muy diferentes.

Las recientes determinaciones de las constantes de estabilidad para las especies de las Tierras Raras están permitiendo obtener los primeros resultados de especiación en sistemas composicionalmente complejos. No obstante, la mayoría de estos cálculos sólo consideran las reacciones de formación de complejos de las Tierras Raras con los principales ligandos, sin tener en cuenta los efectos competitivos del resto de iones metálicos disueltos (Wood, 1990).

Así, los estudios más generales sobre especiación de las Tierras Raras se han realizado de forma teórica, utilizando soluciones hipotéticas en las que únicamente se considera su composición aniónica, definida por los principales ligandos (carbonatos, sulfatos, fosfatos o fluoruros) activos en la especiación de las Tierras Raras. Variando las concentraciones de esos ligandos y el pH de la solución (p. ej.: Wood, 1990; Lee y Byrne, 1992), se han establecido pautas, relativamente simplificadas, de la distribución de las especies de esos elementos, normalmente en rangos de pH no muy ácidos (p. ej.: para $\text{pH} > 5$; Lee y Byrne, 1992).

En cuanto a los trabajos desarrollados sobre sistemas naturales también se han centrado de forma mayoritaria en aguas marinas o, en general, en soluciones de pH neutro o alcalino (p. ej.: De Baar *et al.*, 1988; Möller y Bau, 1993; Johannesson *et al.*, 1994). En estas condiciones la formación de complejos de las Tierras Raras con CO_3^{2-} (o PO_4^{3-}) es el proceso dominante en la especiación de esos ele-

mentos y el responsable de un evidente fraccionamiento entre Tierras Raras Ligeras (TRL) y Pesadas (TRP).

En comparación, los trabajos realizados sobre la distribución de especies de las Tierras Raras en sistemas de aguas ácidas son todavía bastante escasos, por lo que sus pautas de especiación sólo se conocen de forma general. Los cálculos teóricos realizados (Wood, 1990) señalan que los procesos dominantes en la especiación de las TR en soluciones ácidas deben restringirse, normalmente, a la formación de complejos sulfatados. Los estudios realizados sobre sistemas naturales de estas características han constatado este resultado y han puesto de manifiesto que no existen fenómenos de fraccionamiento entre TRL y TRP análogos a los detectados en soluciones neutro-básicas. Sin embargo, existen diferencias de detalle en los esquemas de especiación propuestos por distintos autores (p. ej.: en la influencia del F^- ; Auqué *et al.*, 1994; Johannesson y Lyons, 1995) para soluciones ácidas con características composicionales aparentemente bastante similares.

En este trabajo se pretenden analizar las pautas de especiación de las Tierras Raras en un conjunto de soluciones ácidas con distintas características composicionales. Ello permitirá valorar, de forma comparativa, los condicionamientos particulares del quimismo de las soluciones sobre la distribución de especies de esos elementos. Con este fin, los cálculos de especiación se realizarán teniendo en cuenta, en cada caso, todas las características composicionales de la solución con el objeto de delimitar la incidencia de posibles efectos competitivos de otros iones metálicos sobre la especiación de las Tierras Raras.

Localización y caracteres composicionales de las aguas ácidas seleccionadas

Los datos composicionales seleccionados para este estudio (Tablas 1 y 2) proceden de las soluciones ácidas existentes en la mina de uranio de Osamu Utsumi (Brasil; Miekeley *et al.*, 1992a), en

Tabla 1.—Análisis químico de las aguas ácidas de Osamu Utsumi (Brasil; Norstrom *et al.*, 1992; Miekeley *et al.*, 1992a), de la zona del Arroyo del Val-Bádenas (España; Auqué *et al.*, 1994 y datos no publicados), de Colour Lake (Canadá; Johannesson y Lyons, 1995) y de San Juan Mountains (USA; Carlson-Foszcz *et al.*, 1996). Concentraciones expresadas en ppm.

	Osamu Utsumi		Arroyo del Val-Bádenas			Colour Lake		San Juan
	GW-47	GW-58	W-15	W-3	BS-3	CL-21	CL-23	90WA111
Temp (° C)	20,00	20,00	19,2	21,5	9,5	3,30	4,20	5,10
pH	3,57	4,43	4,64	3,32	4,22	3,60	4,70	5,20
Eh (mV)	751,0	614,0	431,0	538,6	669,0	—	—	385,0
HCO ₃ ⁻	—	—	—	—	—	—	—	0,74
Cl ⁻	< 2,0	1,00	1,56	4,45	9,68	1,49	0,78	0,75
SO ₄ ²⁻	445,00	8,80	177,03	221,30	1.387,24	258,40	354,45	1.430,0
F ⁻	10,5	0,46	0,56	0,66	1,23	0,23	1,82	3,80
PO ₄ ³⁻	< 0,05	0,30	5,74	10,40	0,57	9,97e-4	5,7e-2	—
Na ⁺	0,62	1,56	9,01	10,00	16,60	7,81	8,97	7,37
K ⁺	24,5	13,3	1,4	2,10	5,40	5,08	7,43	0,80
Ca ²⁺	24,7	2,65	26,36	17,89	164	58,92	54,51	413
Mg ²⁺	3,6	0,85	21,90	23,49	206,0	15,31	14,10	41,70
Al _T	23,0	1,18	1,98	8,25	26,9	—	—	9,83
Fe _T	0,21	0,07	0,25	0,39	1,93	0,35	15,02	94,10
Mn _T	12,6	0,96	0,77	1,42	5,41	—	—	6,10
Zn _T	4,17	0,32	0,59	1,26	1,11	—	—	1,88

la zona del Arroyo del Val-Bádenas (España; Auqué *et al.*, 1993, 1994; Gimeno *et al.*, 1995), en un área de San Juan Mountains (USA; Nordstrom *et al.*, 1995; Carlson-Foszcz *et al.*, 1996) y en Colour Lake (Canadá; Johannesson y Lyons, 1995).

Las muestras de la zona del Arroyo del Val-Bádenas y de San Juan Mountains corresponden a cursos superficiales de aguas ácidas que discurren sobre materiales lutíticos paleozoicos y brechas volcánoclasticas, respectivamente; las de Osamu Utsumi corresponden a las aguas subterráneas captadas por los sondeos más superficiales de la zona (Nordstrom *et al.*, 1992; Miekeley *et al.*, 1992a), relacionadas con un complejo fonolítico muy alterado hidrotermalmente; y las de Colour Lake son aguas ácidas de un lago instalado sobre materiales siliciclasticos (areníticos y lutíticos).

Pese a los diferentes contextos geológicos de estos sistemas el origen de la acidez en casi todos ellos es el mismo, y se encuentra delimitado por el lavado y oxidación de pirritas u otros sulfuros metálicos dispersos en los materiales que drenan las soluciones (en el caso de las aguas de Colour Lake este origen no está todavía bien definido, invocándose aportes subterráneos de aguas ácidas al lago, procesos de acidificación relacionados con los sedimentos del lago o fenómenos de ferrólisis; Schiff *et al.*, 1991). Este origen común condiciona que todas estas soluciones presenten los rasgos generales asociados a los sistemas de aguas ácidas naturales, es decir, valores bajos de pH, caracteres oxidantes, el SO₄²⁻ como anión dominante y elevados contenidos en elementos metálicos (Fe, Al, Mn, etc.; Tabla 1).

Sin embargo, a pesar de estos caracteres comunes, las aguas seleccionadas presentan rasgos distintivos de interés para el estudio de la especiación de las Tierras Raras; rasgos que se refieren a la mayor o menor proporción de ligandos capaces de afectar la especiación de estos elementos en condiciones ácidas (SO₄²⁻, F⁻ y PO₄³⁻; p. ej.: Wood, 1990). Así las aguas de Osamu Utsumi presentan unos caracteres poco frecuentes (Nordstrom *et al.*, 1992): son soluciones generalmente sulfatadas y con muy altos contenidos de F⁻ (muestra GW-47; Tabla 1), pero entre las que también aparecen aguas con concentraciones de SO₄²⁻ considerablemente bajas (muestra GW-58; Tabla 1).

Las soluciones del Arroyo del Val-Bádenas presentan un amplio rango de concentraciones de SO₄²⁻, con contenidos apreciables de F⁻ y las mayores concentraciones de PO₄³⁻ (especialmente la muestra W-3) de todas las consideradas. Los caracteres composicionales de las aguas de Colour Lake se encuentran comprendidos en los rangos definidos por las anteriores, siendo destacables sus bajos contenidos de PO₄³⁻. La muestra seleccionada de San Juan Mountains (90WA111; Tabla 1) presenta una concentración elevada de SO₄²⁻ (similar al de la muestra BS-3), también con considerables contenidos de F⁻ y especialmente de Fe, así como el pH más elevado de todas las aguas seleccionadas (pH = 5,2; Tabla 1).

En conjunto, estas muestras presentan un intervalo de variación de las relaciones F⁻/SO₄²⁻ y PO₄³⁻/SO₄²⁻ de dos y cuatro órdenes de magnitud respectivamente (Tabla 3). Valores que, si bien no abarcan el rango global de variación de estas rela-

ciones en aguas de carácter ácido, sí que cubren un cierto espectro de interés para el análisis de su incidencia en las pautas de especiación de las TR.

Metodología

La metodología de muestreo para el análisis de las Tierras Raras en cada uno de los ejemplos escogidos depende, lógicamente, de los caracteres del sistema (aguas superficiales o subterráneas, p. ej.) y está disponible en las referencias originales. Puede señalarse, no obstante, que las determinaciones analíticas de TR fueron realizadas sobre fracciones filtradas a través de mallas de 0,45-0,4 micras en el caso de las muestras de Osamu Utsumi y de Colour Lake y de 0,1 micras en el de las aguas del Arroyo del Val y San Juan Mountains. La metodología de filtración y sus efectos sobre la separación de la fracción coloidal y en solución verdadera suele ser un aspecto problemático (Sholkovitz, 1992). No obstante, y para los objetivos de este trabajo, se aceptará que los contenidos de TR determinados en las muestras filtradas a través de mallas de 0,45 micras o menores representan la fracción en solución. Los análisis de las TR fueron realizados mediante ICP-MS.

Para la descripción de las pautas de distribución de las Tierras Raras en las soluciones escogidas (fig. 1) se normalizaron sus contenidos respecto a NASC (North American Shale Composite; Haskin *et al.*, 1968; Gromet *et al.*, 1984), como factor de normalización más adecuado a los materiales drenados por la mayoría de las soluciones (p. ej.: Johannesson y Lyons, 1995; Carlson-Foszcz *et al.*, 1996). En el caso de las aguas de Osamu Utsumi, relacionadas con un complejo fonolítico, se utilizó como factor de normalización los contenidos en Tierras Raras determinados en esos materiales (datos de Schorscher y Shea, 1992).

Los cálculos de especiación de las TR se realizaron mediante el código PHREEQE (Parkhurst *et al.*, 1990) a cuya base de datos se han incorporado las más recientes estimaciones de las constantes de estabilidad para los principales complejos inorgánicos de esos elementos (Auqué *et al.*, 1994; Gimeno *et al.*, 1995). Los valores incorporados a la base de datos para los complejos de Tierras Raras con sulfatos, cloruros, hidróxidos y fluoruros (LnF^{2+}) proceden de la propuesta de Wood (1990); para los complejos fosfatados se han utilizado las estimaciones de Lee y Byrne (1992) y para los carbonatados las propuestas por Lee y Byrne (1993).

Para la realización del cálculo de los coeficientes de actividad de los complejos y formas libres de los elementos de las Tierras Raras se utilizó la ecuación de Davies (1962), una de las opciones de cálculo incluidas en el PHREEQE. La fuerza iónica de las aguas ácidas seleccionadas es como máximo de 0,04 molal, lo que justifica el uso de la aproximación de Davies que proporciona resultados fiables en soluciones con fuerzas iónicas de hasta 0,1 molal (p. ej.: Schijf *et al.*, 1995).

Para comprobar la sensibilidad de los cálculos de especiación a los datos termodinámicos manejados se han repetido estos cálculos, utilizando los valores propuestos por Millero (1992) para las constantes de estabilidad de los complejos inorgánicos de las Tierras Raras. Las diferencias en los resultados proporcionados por el uso de ambos conjuntos de datos se restringen, normalmente, a discrepancias en las proporciones de las especies. Cualitativamente, los resultados son similares y las conclusiones que se alcanzan prácticamente equivalentes. Una discusión más detallada de las diferencias asociadas al uso de estos distintos valores termodinámicos será objeto de un trabajo posterior (Gimeno *et al.*, en preparación).

Los datos termodinámicos necesarios para completar el cálculo de especiación (para el resto de elementos mayores y menores involucrados) son los ya incluidos en la base de datos del código PHREEQE y proceden de la revisión realizada por Nordstrom *et al.* (1990). Todos los cálculos de especiación se han realizado a 25° C, única temperatura a la que se encuentran disponibles las constantes de estabilidad de los complejos de las Tierras Raras.

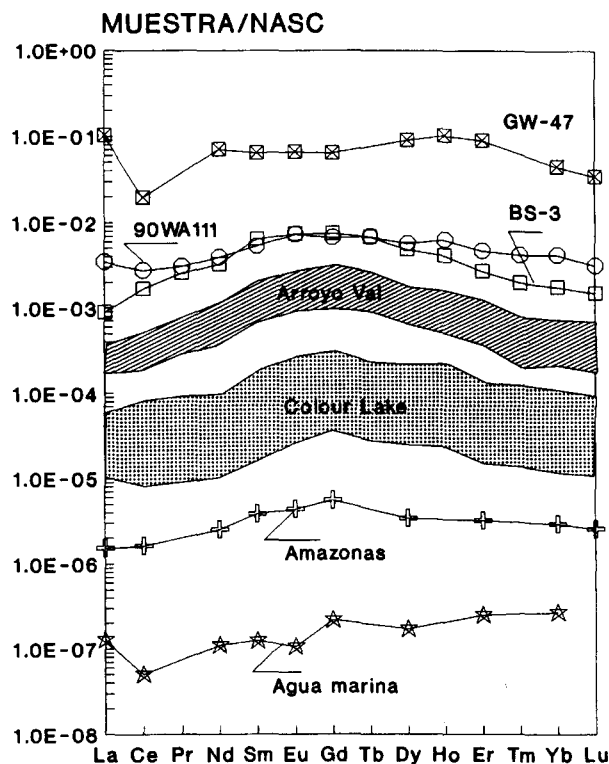


Fig. 1.—Pautas de distribución de las Tierras Raras para las aguas ácidas seleccionadas normalizadas respecto a NASC (excepto la correspondiente a la muestra GW-47 normalizada respecto a los contenidos de las fonolitas que drenan; ver texto). Las bandas correspondientes a los sistemas del Arroyo del Val y del Colour Lake están definidas a partir de las muestras presentadas en la Tabla 2, representativas de los máximos y mínimos de concentración de Tierras Raras en ambos sistemas. A efectos comparativos se incluye la pauta de distribución típica de un agua marina (Elderfield y Greaves, 1982) y de un agua de río (Amazonas; Elderfield *et al.*, 1990).

No se ha considerado la intervención de procesos de oxidación-reducción en los cálculos debido a que la ausencia de datos termodinámicos para las Tierras Raras con valencias distintas de las trivalentes impide cualquier tipo de valoración precisa. Por otro lado, no resulta esperable que las elevadas concentraciones de Fe, Mn o Zn presenten efectos competitivos en la especiación de las Tierras Raras, ni siquiera en el caso de la muestra 90WA111, con unas muy elevadas concentraciones de hierro (Tabla 1). Los cálculos de especiación realizados para esos elementos (utilizando el valor de Eh determinado en las muestras) señalan que se encontrarán, principalmente, como formas iónicas libres y formando complejos sulfatados; y las concentraciones de sulfato resultan ser siempre lo suficientemente elevadas como para ver disminuida su capacidad de formar complejos con otros elementos (como las Tierras Raras).

Contenidos y pautas de distribución de las Tierras Raras en las aguas ácidas

Las concentraciones de Tierras Raras en soluciones de carácter ácido son considerablemente más

Tabla 2.—Contenidos de Tierras Raras determinados en las aguas ácidas de Osamu Utsumi (Brasil; datos de Miekeley *et al.*, 1992a), de la zona del Arroyo del Val-Bádenas (España; Auqué *et al.*, 1994 y datos no publicados), de Colour Lake (Canadá; Johannesson y Lyons, 1995) y de San Juan Mountains (USA; Carlson-Foszcz *et al.*, 1996). Concentraciones expresadas en ppm.

	Osamu Utsumi		Arroyo del Val-Bádenas			Colour Lake		San Juan
	GW-47	GW-58	W-15	W-3	BS-3	CL-21	CL-23	90WA111
ΣTR	29,0000	1,0000	0,0495	0,1418	0,4166	0,01727	0,0019	0,6160
La	13,5000	0,5670	0,0049	0,0119	0,0283	1,98e-3	3,20e-4	0,1100
Ce	6,2700	0,1240	0,0133	0,0345	0,1220	6,00e-3	5,80e-4	0,2000
Pr	—	—	0,0022	0,0060	0,0203	6,7e-4	7,00e-5	0,0240
Nd	6,4900	0,2500	0,0117	0,0359	0,1070	3,16e-3	3,24e-4	0,1300
Sm	0,7640	0,0285	0,0040	0,0117	0,0364	1,01e-3	8,89e-5	0,0300
Eu	0,2060	0,0078	1,18e-3	0,0034	9,12e-3	3,36e-4	3,33e-5	0,0090
Gd	0,5850	0,0228	0,0053	0,0174	0,0390	1,54e-3	1,82e-4	0,0350
Tb	—	—	0,0004	0,0022	0,0058	2,00e-4	2,23e-5	0,0058
Dy	0,5950	0,0233	0,0038	0,0101	0,0280	1,26e-3	1,36e-4	0,0330
Ho	0,1300	0,0053	5,40e-4	1,67e-3	4,26e-3	2,20e-4	2,30e-5	0,0065
Er	0,3090	0,0122	0,0013	0,0039	0,0092	4,70e-4	5,34e-5	0,0160
Tm	—	—	0,0001	0,0004	0,0010	6,10e-5	6,75e-6	0,0021
Yb	0,1350	0,0055	0,0007	0,0024	0,0055	3,29e-4	3,47e-5	0,0130
Lu	0,0140	5,90e-4	9,00e-5	3,40e-4	7,20e-4	4,37e-5	5,23e-5	0,0015

elevadas que en otros sistemas de pH neutro-básico (Auqué *et al.*, 1993; Gimeno *et al.*, 1995). En el conjunto de las aguas ácidas seleccionadas se ha incluido algún sistema, como el de Colour Lake, en contenidos de Tierras Raras bajos (Johannesson y Lyons, 1995) para los normales en este tipo de soluciones. No obstante, sus concentraciones siguen siendo dos órdenes de magnitud más elevadas que las de un agua marina (fig. 1) y un orden de magnitud más elevadas que las existentes en aguas dulces superficiales (representadas por las aguas del Amazonas; fig. 1).

Los contenidos totales de Tierras Raras (ΣTR; Tabla 2) en las aguas ácidas escogidas muestran un amplio rango de variación, desde 0,0019 ppm para la muestra CL-23 (Colour Lake) hasta 29 ppm para la muestra GW-47 (Osamu Utsumi), la de mayor contenido de lantánidos analizado en una solución natural hasta la fecha. Esta circunstancia refleja la existencia de otros factores adicionales (marco geológico, litologías drenadas, caracteres composicionales de las soluciones, etc.) además de la propia acidez de la solución, como responsables de la amplia variabilidad en los contenidos de TR.

Las pautas de distribución de las Tierras Raras en casi todas las aguas seleccionadas presentan rasgos muy similares mostrando, en general, enriquecimientos en las Tierras Raras Pesadas (TRP) respecto a las ligeras (TRL) (relaciones normalizadas La/Lu y Ce/Yb menores de 1) y, como carácter común más destacado, el desarrollo de una marcada convexidad en torno a las Tierras Raras Intermedias (TRI; Eu-Gd-Tb). Esta circunstancia se traduce en la existencia de relaciones TRI/TRP y TRI/TRL superiores a la unidad, de forma que el enriqueci-

miento de las TRI sobre las TRL es mayor que sobre las TRP (Auqué *et al.*, 1993, 1994; Johannesson y Lyons, 1995). Además, no se aprecian anomalías en Eu o Ce (elementos que pueden presentarse en distintos estados de oxidación) ligadas a la existencia de procesos de óxido-reducción efectivos en los sistemas.

La única excepción a estas pautas se encuentra en las aguas de Osamu Utsumi (en la fig. 1 se ha representado la pauta normalizada respecto a las concentraciones de la fonolita en contacto con las aguas para la muestra GW-47, la de la muestra GW-58 es similar), con relaciones normalizadas de La/Lu mayores de la unidad, sin enriquecimientos en las TRI y con el desarrollo de una anomalía negativa en Ce; anomalía asociada a la oxidación del Ce (III) en las soluciones y a la retención preferencial de Ce (IV) en las partículas en suspensión de estas aguas (Miekeley *et al.*, 1992a y b). En este caso, y a diferencia del resto de las soluciones ácidas consideradas, la pauta de distribución de las Tierras Raras no presenta un excesivo fraccionamiento respecto a los materiales drenados.

El origen de las pautas convexas en la distribución de TR en soluciones naturales todavía no ha sido firmemente establecido (p. ej.: Sholkovitz, 1995). Su presencia no se restringe a aguas de carácter ácido y, a la vista de las pautas observables en las aguas seleccionadas en este estudio, tampoco constituye un carácter universal asociado a aguas ácidas (la excepción está representada por las aguas de Osamu Utsumi). En cualquier caso, el origen propuesto para las pautas convexas de distribución de TR, al menos cuando aparecen asociadas a soluciones de carácter ácido, está relacionado con pro-

cesos específicos de interacción agua-mineral (Gosselin *et al.*, 1992; Auqué *et al.*, 1993; Johannesson y Lyons, 1995; Nordstrom *et al.*, 1995).

Resultados de los cálculos de especiación

En las figuras 2, 3, 4A y C se presenta la distribución porcentual calculada de las especies TR, utilizando los datos composicionales presentados en las Tablas 1 y 2. En una primera aproximación se observa que, en casi todas ellas, la especiación puede caracterizarse por el mismo tipo de especies, formas metálicas libres (Ln^{3+}) y complejos sulfatados (LnSO_4^+ y $\text{Ln}(\text{SO}_4)_2^-$), con pautas de distribución prácticamente planas a lo largo de toda la serie de las Tierras Raras. Tan sólo aparece una anomalía en las proporciones de DySO_4^+ y Dy^{3+} causada por el elevado valor de la constante de formación de ese complejo sulfatado que aparece en los datos termodinámicos propuestos por Wood (1990).

De este resultado general se separan, los obtenidos para las aguas ácidas de Colour Lake, especialmente en el caso de la muestra CL-23 (fig. 4A), en la que aparece una proporción significativa de la especie LnF^{2+} y para la que las pautas de distribución de las especies (p. ej.: LnSO_4^+ y LnF^{2+}) presentan pendientes más o menos marcadas a lo largo de la serie de las TR. Estos dos caracteres distintivos, presencia de LnF^{2+} y fraccionamiento, implican la existencia de alguna circunstancia excepcional que afecta de forma determinante al comportamiento de las TR disueltas en las aguas de Colour Lake. Circunstancia que, además, debe justificar que aguas composicionalmente muy similares a las de Colour Lake (p. ej.: la W-15 y W-3) no presenten esa misma pauta.

Por ello, en la exposición que sigue a continuación se analizará, en primer lugar, la distribución de especies de las Tierras Raras en las soluciones ácidas de Osamu Utsumi, Arroyo del Val-Bádenas y San Juan Mountains. Una vez establecidas en detalle las pautas de especiación de las TR para ese conjunto de soluciones se pasará a analizar el caso concreto de las aguas de Colour Lake y sus implicaciones en las tendencias generales anteriormente establecidas.

Especiación de las Tierras Raras en aguas ácidas: pautas generales

La distribución de especies de los lantánidos en las aguas ácidas consideradas (exceptuando las de Colour Lake) presenta a grandes rasgos pautas muy parecidas, caracterizadas por una preponderancia de

los complejos sulfatados y de las formas iónicas libres en proporciones muy similares a lo largo de toda la serie de las Tierras Raras. La importancia relativa de estas especies depende de los contenidos en $\text{SO}_4^{=}$ de la muestra (aparentemente el único ligando involucrado en la especiación de las TR en estas soluciones), observándose que:

— En las muestras con contenidos de sulfato muy bajos (caso de la GW-58; fig. 2A), la especiación se encuentra dominada por las formas libres ($\approx 80\%$), apareciendo porcentajes significativos de la especie LnSO_4^+ ($\approx 20\%$).

— Cuando los contenidos en $\text{SO}_4^{=}$ de la solución alcanzan valores de 1,5 a 5 mmoles/kg (GW-47, W-15 y W-3; figs. 2B, 3A y B, respectivamente) las proporciones relativas de las especies anteriormente mencionadas se invierte, pasando la especiación a estar controlada por las formas sulfatadas ($\approx 70\text{--}80\%$) y quedando las formas iónicas libres reducidas al 20-25 %. Además, dentro de las especies sulfatadas y aunque la especie con una mayor proporción es LnSO_4^+ , comienza a ser apreciable la presencia de $\text{Ln}(\text{SO}_4)_2^-$ (en proporciones del 5 al 10 %), aunque siempre en porcentajes inferiores al de las formas libres. En esta pauta debieran encontrarse incluidas por sus contenidos en $\text{SO}_4^{=}$ las aguas de Colour Lake (y de hecho lo están; figs. 4B y D).

— Con concentraciones de $\text{SO}_4^{=}$ todavía más elevadas (p. ej.: las aguas BS-3 o 90WA111; figs. 3C y D) la distribución de especies de las Tierras Raras presenta un esquema similar al que acaba de describirse, con predominio de la especie LnSO_4^+ ($\approx 70\text{--}80\%$) pero con proporciones más elevadas de $\text{Ln}(\text{SO}_4)_2^-$ (de un 10 a 20 %) que prácticamente igualan a las correspondientes a las formas libres.

En resumen, el control ejercido por la concentración de $\text{SO}_4^{=}$ en la distribución de especies de las TR determina que sólo cuando ese ligando presente concentraciones muy bajas sea factible la presencia dominante de las formas libres de esos elementos. Mayores concentraciones de $\text{SO}_4^{=}$ se traducen en un incremento de la proporción de complejos sulfatados, pasando a dominar la especiación la forma LnSO_4^+ y apareciendo en proporciones apreciables la especie $\text{Ln}(\text{SO}_4)_2^-$.

Una vez llegados a este punto, en el que los complejos sulfatados dominan la distribución de especies de las TR a través de la especie LnSO_4^+ , las variaciones en la concentración de sulfato afectan de una manera directa a las proporciones relativas de Ln^{3+} y de $\text{Ln}(\text{SO}_4)_2^-$, manteniéndose relativamente constantes las de LnSO_4^+ : incrementos en la concentración de $\text{SO}_4^{=}$ se traducen en una disminución de los porcentajes de especies libres y en un aumento de los porcentajes de $\text{Ln}(\text{SO}_4)_2^-$ (comparar, p. ej., las muestras GW-47 y W-3; figs. 2B y 3B),

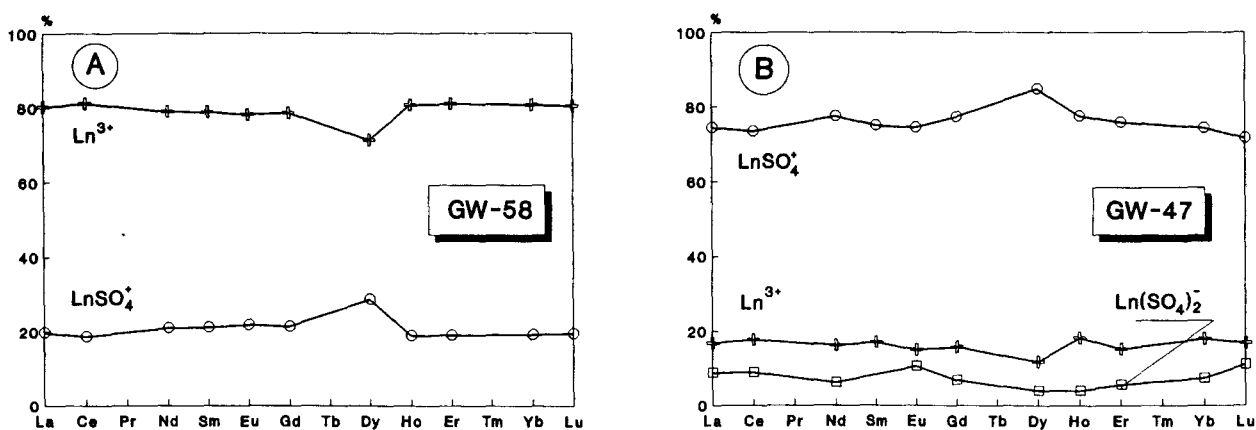


Fig. 2.—Resultados de la distribución de especies de las Tierras Raras para las muestras A: GW-58 y B: GW-47 de Osamu Utsumi (Brasil).

llegándose a igualar las proporciones de ambos tipos de especies en las aguas con una mayor concentración de sulfato (muestra BS-3; fig. 3C).

Comparando la morfología de las pautas de distribución de especies para las distintas muestras puede observarse que se hace apreciablemente irregular en el caso de las aguas con mayores concentraciones de $\text{SO}_4^{=}$ (BS-3 y 90WA111; Tabla 1 y figs. 3C y D). Ello es debido a que los porcentajes de la especie $\text{Ln}(\text{SO}_4)_2^-$ son mayores y su distribución a lo largo de la serie de las Tierras Raras refleja las propias irregularidades en las constantes de formación de manera más evidente; irregularidades que se propagan en el cálculo a la distribución de LnSO_4^+ y de Ln^{3+} también de forma más patente que en muestras con bajos contenidos de sulfato y que, por tanto, no implican la existencia de una tendencia concreta asimilable al efecto de contracción lantánida.

Los cálculos de especiación señalan que el resto de ligandos (sólo fosfato y flúor ya que no existen ligandos carbonatados en las condiciones de pH de las soluciones escogidas) capaces de competir con el sulfato en la formación de complejos con las Tierras Raras no intervienen en la especiación de esos elementos (excepción hecha del flúor en el caso de las muestras de Colour Lake, aspecto que se discutirá en el siguiente apartado).

En la muestra W-3, la de mayores contenidos de fosfato de todas las consideradas, las Tierras Raras no se asocian con este ligando; y tampoco en la muestra GW-58, en la que la baja concentración de sulfato podría favorecer la aparición de complejos fosfatados. Este resultado es consistente con los obtenidos por otros autores tanto en cálculos de especiación teóricos (Wood, 1990; Lee y Byrne, 1992) como aplicados a sistemas naturales (Auqué

et al., 1994; Gimeno *et al.*, 1995) y de los que puede deducirse que la incidencia del PO_4^{3-} sobre la especiación de las Tierras Raras en soluciones de $\text{pH} < 6$ no resulta efectiva a menos que su concentración sea dos o tres órdenes de magnitud mayor que en la muestra W-3.

Los resultados de los cálculos de especiación indican que el F^- tampoco compite con el $\text{SO}_4^{=}$ por el control de la especiación de las TR en las muestras estudiadas, por lo que el $\text{SO}_4^{=}$ se convierte en el único ligando activo en esas aguas. En estas condiciones resulta justificable que la pauta de distribución de especies a lo largo de la serie de las Tierras Raras sea prácticamente plana: las constantes de estabilidad de los complejos sulfatados (especialmente de LnSO_4^+) son muy parecidas a lo largo de toda la serie (para los datos termodinámicos manejados las variaciones en el $\log K$ son inferiores a 0,2 unidades, diferencia máxima alcanzada sólo para el ya mencionado caso del Dy). Por ello, no resultan apreciables fenómenos de fraccionamiento asociados a una distinta intensidad en las reacciones de formación de complejos y causantes de pautas crecientes o decrecientes más o menos acusadas a lo largo de la serie de los lantánidos.

Especiación de las Tierras Raras en aguas ácidas: incidencia del F^-

Como se advirtió al principio de este apartado, del cuadro anteriormente descrito se exceptúan los resultados obtenidos para las muestras de Colour Lake. Pese a que la distribución de especies en estas muestras sigue estando controlada mayoritariamente por el complejo LnSO_4^+ , en el caso de la muestra CL-23 (fig. 4A) aparece un porcentaje significativo

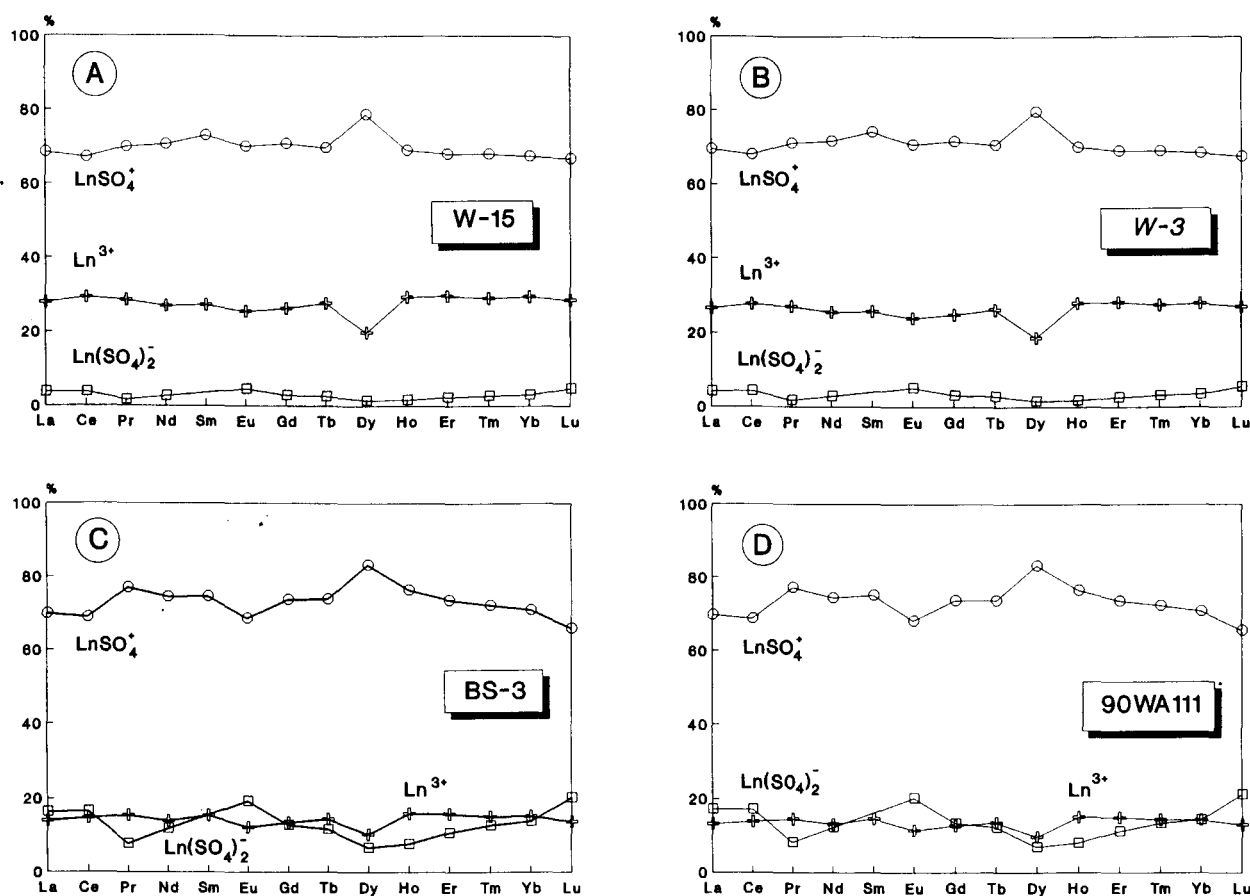


Fig. 3.—Resultados de la distribución de especies de las Tierras Raras para las aguas ácidas de la zona del Arroyo del Val-Bádenas (España), A: muestra W-15; B: muestra W-3; C: muestra BS-3, y D: de San Juan Mountains (USA), muestra 90WA111. La ausencia de resultados para la especie $\text{Sm}(\text{SO}_4)_2^-$ se debe a la inexistencia de valores para la constante de formación de esa especie en la base de datos manejada (Wood, 1990).

de LnF^{2+} , progresivamente mayor desde las TRL a las TRP (constituyendo un 5 % del total para las TRL y un 25 % para las TRP). Estos resultados concuerdan cualitativamente bien con los obtenidos por Johannesson y Lyons (1995; ver la fig. 5C de su trabajo) sobre la especiación de estas mismas muestras pese a la distinta base de datos termodinámicos utilizada por esos autores.

El incremento de la proporción de la especie LnF^{2+} desde TRL o TRP es consecuencia del progresivo aumento en los valores de la constante de estabilidad de esta especie a lo largo de la serie de las Tierras Raras y muestra la capacidad de fraccionamiento de este ligando sobre las TR. Además, la formación de esa especie entra en una competencia progresivamente mayor con la de LnSO_4^+ provocando, a su vez, que la proporción de esta última descienda desde TRL hasta TRP (ver fig. 4A). En la otra muestra de Colour Lake (CL-21; fig. 4B) con-

siderada en este trabajo, los resultados son análogos a los que se acaban de describir. Sin embargo, la especie LnF^{2+} aparece en proporciones considerablemente más bajas (hasta un 6 % para las TRP) ya que la concentración de flúor en esta muestra es menor (Tabla 1); y ello condiciona que sus efectos en la pauta de especiación general sean cualitativamente similares a los señalados para la muestra CL-23 pero mucho más amortiguados.

Los resultados proporcionados por los cálculos de especiación para estas aguas (especialmente en el caso de la muestra CL-23) señalan que la participación activa del F^- provoca importantes efectos de fraccionamiento, tanto propios como inducidos, en la distribución de especies de TR. Este efecto es lo suficientemente importante como para influir en las pautas generales de especiación de las Tierras Raras anteriormente señaladas para los otros sistemas de aguas ácidas.

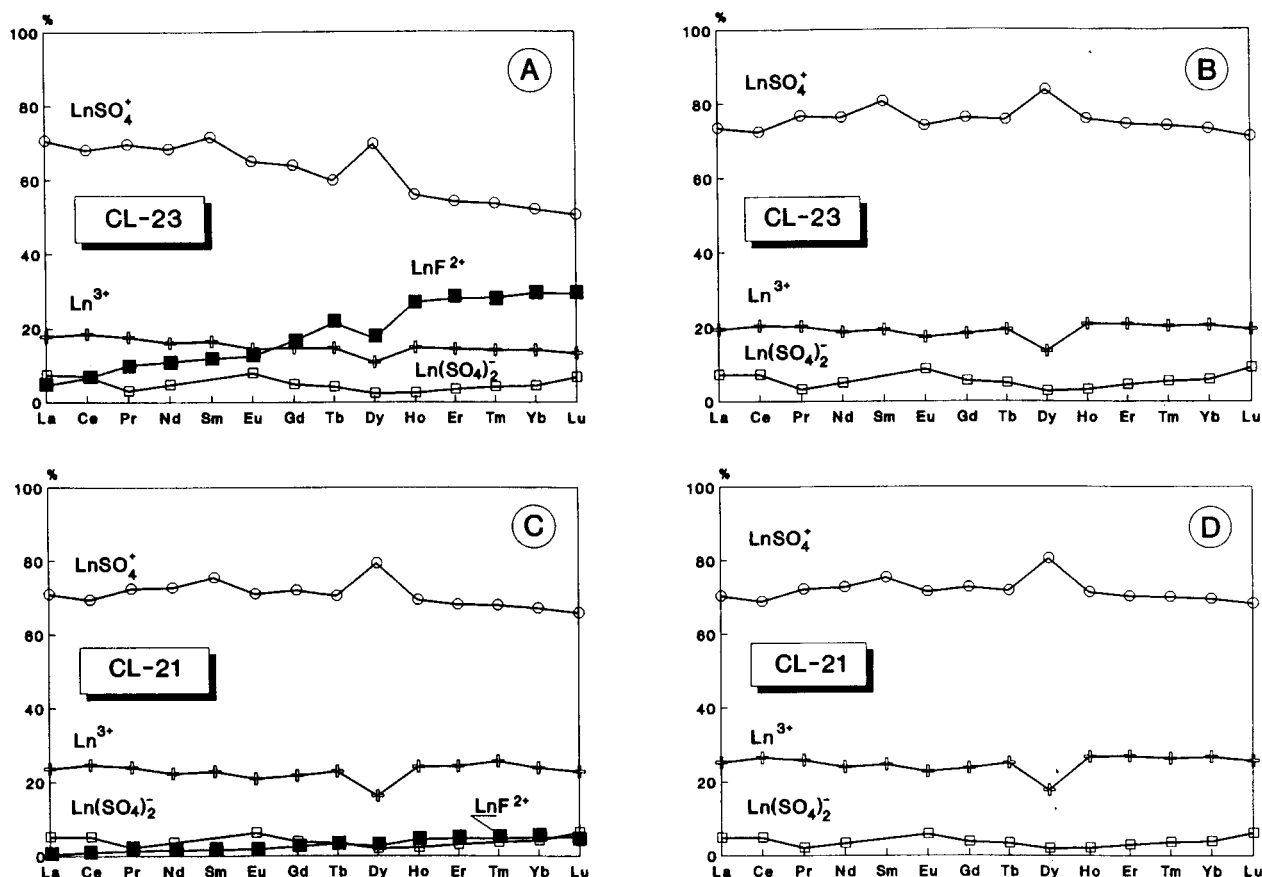


Fig. 4.—Resultados de la distribución de especies de las Tierras Raras para las muestras CL-23 (A y B) y CL-21 (C y D) de Colour Lake (Canadá). Los resultados indicados en las figuras A y C han sido obtenidos sin considerar la existencia de aluminio en solución. Los representados en B y D han sido obtenidos considerando una concentración de 6,7 ppm de aluminio en los cálculos de especiación (ver texto). La ausencia de resultados para la especie $\text{Sm}(\text{SO}_4)_2^-$ se debe a la causa indicada en el pie de la figura 3.

El problema se plantea, no tanto por la presencia de la especie LnF^{2+} en las aguas de Colour Lake, sino por su ausencia en el resto de aguas estudiadas. Las muestras W-3 y W-15 del Arroyo del Val presentan caracteres composicionales similares a las de Colour Lake, con contenidos en $\text{SO}_4^{=}$ y F^- parecidos: la relación $\text{F}^-/\text{SO}_4^{=}$ de estas muestras ($1,5 \cdot 10^{-3}$ molal; Tabla 3) está en el mismo rango que las de Colour Lake ($\approx 5 \cdot 10^{-3}$ a $2,6 \cdot 10^{-2}$; Tabla 3). En una situación semejante se encuentra la muestra 90WA111, con contenidos de $\text{SO}_4^{=}$ y F^- mayores que las de Colour Lake (Tabla 1) pero con una relación $\text{F}^-/\text{SO}_4^{=}$ del mismo orden (Tabla 3). Pero en ninguna de ellas los resultados obtenidos han indicado la presencia de especies fluoruradas de TR.

Todavía es más llamativa la ausencia de especies fluoruradas en las muestras de Osamu Utsumi y especialmente en la GW-47, con contenidos de $\text{SO}_4^{=}$ similares a los de Colour Lake pero con concentraciones de F^- mucho más altas (lo que provoca

que la relación $\text{F}^-/\text{SO}_4^{=}$ de esta muestra sea muy elevada, con un valor de 0,12; Tabla 3). Esta circunstancia debiera traducirse en una mayor incidencia de las especies fluoruradas en el control de las TR que la observada en las aguas de Colour Lake.

Por tanto, el carácter distintivo de las aguas de Colour Lake no está relacionado con las distintas concentraciones de los ligandos capaces de afectar a la especiación de las TR. Analizando más en detalle las diferencias composicionales entre las aguas de este lago y el resto de las estudiadas (Tabla 1), puede observarse que una de las diferencias más destacadas es la ausencia de datos de aluminio para las muestras de Colour Lake (no determinado en los análisis presentados por Johannesson y Lyons, 1995), elemento que suele encontrarse en concentraciones bastante elevadas en soluciones de carácter ácido (como queda evidenciado en los contenidos existentes en el resto de aguas utilizadas en este trabajo; Tabla 1).

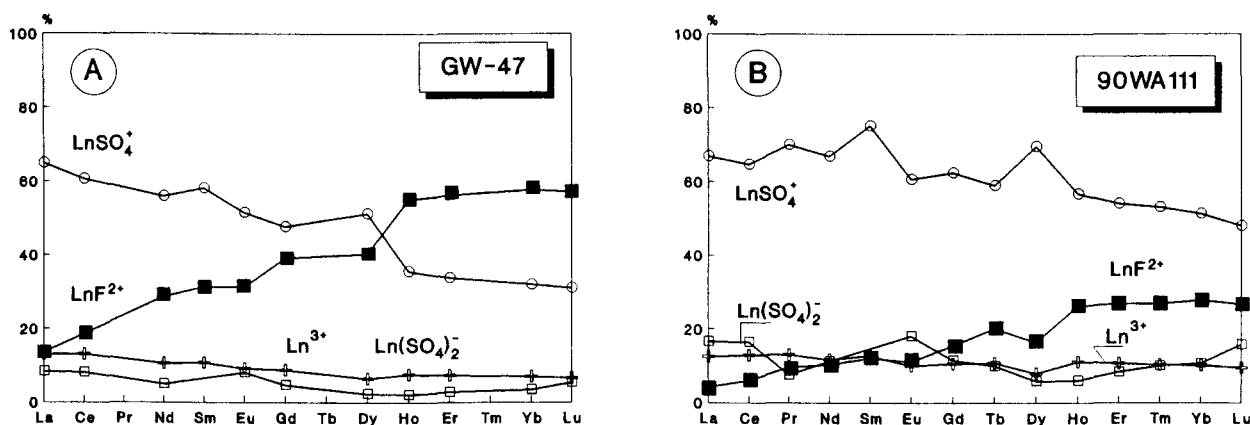


Fig. 5.—Resultados de la distribución de especies de las Tierras Raras para las muestras A: GW-47 (Osamu Utsumi, Brasil) y B: 90WA111 (San Juan Mountains, USA) obtenidos al eliminar las concentraciones de aluminio de esas muestras en los cálculos de especiación.

El efecto específico del aluminio en la distribución de especies de las Tierras Raras puede demostrarse repitiendo el cálculo de especiación para las muestras de Colour Lake pero introduciendo esta vez un valor de concentración total de aluminio. El valor usado procede del trabajo de Schiff *et al.* (1991) sobre este mismo lago, a partir del cual puede obtenerse un valor promedio para la columna de agua de 0,248 mmol/kg (= 6,7 ppm) de Al en solución.

Los resultados de los cálculos de especiación para la muestra CL-23 con la nueva concentración de Al total (fig. 4B) pasan a ser similares a los del resto de muestras ácidas, desapareciendo los complejos fluorurados del cuadro de especiación de las TR; y, por tanto, también los efectos de fraccionamiento inducidos por esas especies. Es más, los cálculos de sensibilidad a las concentraciones de aluminio realizados en el cálculo de especiación de esa muestra, han puesto de manifiesto que son necesarias concentraciones de tan sólo 2 ppm de aluminio para que desaparezcan los complejos fluorurados y todos sus efectos asociados en la especiación de las TR.

El aluminio en soluciones de carácter ácido se encuentra fundamentalmente como forma iónica libre y formando complejos con sulfato y flúor; es decir, entrando en competencia directa con las TR por los mismos ligandos. De hecho, los cálculos de especiación indican que, casi la totalidad del flúor disuelto se encuentra como AlF^{2+} , AlF^+_2 , AlF^0_3 , lo que impide a este ligando competir con el sulfato en la especiación de las TR.

La ausencia de complejos fluorurados de TR en el resto de muestras ácidas se debe, por tanto, a la existencia (y consideración en los cálculos) de apreciables concentraciones de aluminio en solución. Eliminando el aluminio de los cálculos de especiación debieran ser visibles los efectos del F^- en la especiación de las Tierras Raras en el resto de muestras ácidas estudiadas como así ocurre. En la figura 5A y B se representan los cálculos de especiación (sin incluir el dato de aluminio) para las muestras GW-47 y 90WA111. Como puede observarse, vuelve a manifestarse la incidencia del F^- en idénticos términos a los inicialmente descritos para las aguas de Colour Lake, y todavía más marcados

Tabla 3.—Concentraciones molares y relaciones de interés en las muestras seleccionadas para los ligandos involucrados en la especiación de las Tierras Raras.

	SO_4^-	PO_4^{3-}	F^-	$\text{PO}_4^{3-}/\text{SO}_4^-$	F^-/SO_4^-
GW-47	$4,63 \cdot 10^{-3}$	—	$5,5 \cdot 10^{-4}$	—	0,12
GW-58	$9,16 \cdot 10^{-5}$	$3,16 \cdot 10^{-6}$	$2,42 \cdot 10^{-5}$	$3,45 \cdot 10^{-2}$	0,26
W-15	$1,84 \cdot 10^{-3}$	$6,04 \cdot 10^{-5}$	$2,95 \cdot 10^{-5}$	$3,28 \cdot 10^{-2}$	$1,60 \cdot 10^{-2}$
W-3	$2,30 \cdot 10^{-3}$	$1,10 \cdot 10^{-4}$	$3,47 \cdot 10^{-5}$	$4,77 \cdot 10^{-2}$	$1,51 \cdot 10^{-2}$
BS-3	$1,44 \cdot 10^{-2}$	$6,00 \cdot 10^{-6}$	$6,47 \cdot 10^{-5}$	$4,15 \cdot 10^{-4}$	$4,48 \cdot 10^{-3}$
CL-21	$2,69 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-8}$	$1,21 \cdot 10^{-5}$	$3,90 \cdot 10^{-6}$	$4,49 \cdot 10^{-3}$
CL-23	$3,69 \cdot 10^{-3}$	$6,00 \cdot 10^{-7}$	$9,58 \cdot 10^{-5}$	$1,63 \cdot 10^{-4}$	$2,59 \cdot 10^{-2}$
90WA111	$1,48 \cdot 10^{-2}$	—	$2,00 \cdot 10^{-4}$	—	$1,34 \cdot 10^{-2}$

en la muestra GW-47, la de mayor concentración de F^- de todas las analizadas (Tabla 1).

El aluminio incide indirectamente sobre la distribución de especies de TR al entrar en competencia por el F^- , eliminando su capacidad de formar complejos con las Tierras Raras. Y, por tanto, se hace necesaria la determinación de aluminio al plantear cálculos de especiación de los lantánidos en soluciones de carácter ácido ya que, de lo contrario, se magnifican los efectos del F^- en la especiación de las TR (básicamente, fenómenos de fraccionamiento ligados a la distinta afinidad de las TR por el ligando en cuestión).

Conclusiones

Los cálculos de especiación de las Tierras Raras realizados sobre soluciones de carácter ácido han puesto de manifiesto que la distribución de especies de esos elementos se encuentra controlada por formas iónicas libres y complejos sulfatados. La concentración de SO_4^{2-} resulta determinante en la caracterización más precisa de las abundancias relativas de esas especies, de forma que sólo en aguas ácidas con muy bajas concentraciones de sulfato la especiación de las TR se encuentra dominada por las formas iónicas libres. Al aumentar las concentraciones de SO_4^{2-} pasan a ser dominantes los complejos sulfatados ($LnSO_4^+$), con proporciones progresivamente más importantes de $Ln(SO_4)_2^-$ conforme aumenta la concentración de ese ligando.

El resto de ligandos capaces *a priori* de competir con el sulfato por la formación de complejos inorgánicos con las TR (PO_4^{3-} y F^-) en soluciones ácidas no intervienen en la especiación de esos elementos, por distintos motivos: en el caso del PO_4^{3-} debido a que sus concentraciones en las aguas estudiadas (10^{-8} a 10^{-4} molal) no son lo suficientemente elevadas como para competir de forma efectiva con el sulfato; y en el caso del F^- debido a la presencia de aluminio en solución.

Las concentraciones de F^- en las aguas analizadas son, en casi todos los casos, lo suficientemente altas como para intervenir en la especiación de las TR a través de la formación de complejos fluorurados. Esta circunstancia se traduciría en la aparición de procesos de fraccionamiento en la serie de las TR debido a la afinidad creciente de las reacciones de formación de ese complejo desde TRL hasta TRP. Sin embargo, el aluminio en solución entra en competencia directa con los lantánidos por el F^- (a través de la formación de las especies AlF^{2+} , AlF_2^- y AlF_3^0), anulando la capacidad del ligando de formar complejos con las TR. Las concentraciones de aluminio normalmente altas en las aguas de caracterís-

ticas ácidas simplifican el esquema de distribución de especies de las TR, lo que evidencia, además, la necesidad de tener en cuenta las concentraciones de aluminio en los cálculos de especiación de las Tierras Raras.

Por tanto, el único ligando efectivo en la especiación de las Tierras Raras en las soluciones ácidas consideradas es el SO_4^{2-} . La formación de complejos sulfatados presenta una afinidad similar a lo largo de toda la serie de las TR y, por ello, no existen fenómenos de fraccionamiento entre las TR relacionados con la formación de complejos sulfatados. Las pautas convexas de distribución de las Tierras Raras en soluciones ácidas no están provocadas, por tanto, por los procesos de formación de complejos en solución.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren expresar su agradecimiento al Dr. D. Kirk Nordstrom del US Geological Survey por permitir utilizar en este estudio los datos composicionales de las aguas ácidas de San Juan Mountains, todavía no publicados. Asimismo, desean agradecer las sugerencias realizadas por el revisor anónimo del manuscrito.

Este trabajo ha sido realizado dentro del Proyecto PB 93-0304 de la DGYCYT.

Referencias

- Auqué, L. F., Tena, J. M., Gimeno, M. J., Mandado, J., Zamora, A., y López Julián, P. (1993). Distribución de Tierras Raras en soluciones y coloides de un sistema natural de aguas ácidas (Arroyo del Val, Zaragoza). *Estudios Geol.*, 49: 41-48.
- Auqué, L. F., Tena, J. M., Gimeno, M. J., Mandado, J., López Julián, P., y Zamora, A. (1994). Especiación de Tierras Raras en las soluciones ácidas y neutras del sistema de drenaje del Arroyo del Val (Zaragoza). *Estudios Geol.*, 50: 179-188.
- Carlson-Fosch, V., Nordstrom, D. K., y Oreskes, N. (1996). Geochemistry and fractionation of REE during acidic weathering of mineralized tuff, Paradise Basin, San Juan Mountains, Colorado, with implications for fresh water systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* (enviado).
- Davies, C. W. (1962). *Ion Association*, Butterworths and Co. Ltd. (publishers), Londres.
- De Baar, H. J. W., German, C. R., Elderfield, H., y Van Gaans (1988). Rare earth element distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52: 1203-1220.
- Elderfield, H., y Greaves, M. J. (1982). The rare earth elements in seawater. *Nature*, 296: 214-219.
- Elderfield, H., Upstill-Goddard, R., y Sholkovitz, E. R. (1990). The rare earth elements in rivers, estuaries and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 971-991.
- Gimeno, M. J., Auqué, L. F., López, P., y Mandado, J. (1995). Rare earth element aqueous speciation in the

- acidic and neutral solutions of the «Arroyo del Val» system, Iberian Chain, Spain. *MIGRATION'95*, resumen, pág. 97, Saint-Malo, Francia, septiembre 10-15.
- Gosselin, D. C., Smith, M. R., Lepel, E. A., y Laul, J. C. (1992). Rare earth elements in chloriderich groundwater, Palo Duro Basin, Texas, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 1495-1505.
- Gromet, L. P., Dymek, R. F., Haskin, L. A., y Korotev, R. L. (1984). The «North American Shale Composite»: its compilation, major and trace element characteristics. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 2469-2482.
- Haskin, L. A., Haskin, M. A., Frey, F. A., y Wildeman, T. R. (1968). Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths. En: L. H. Ahrens (ed.), *Origin and Distribution of the Elements*, Pergamon Press, 889-911.
- Johannesson, K. H., Lyons, W. B., y Bird, D. A. (1994). Rare earth element concentrations and speciation in alkaline lakes from the western USA. *Geophys. Res. Lett.*, 21: 773-776.
- Johannesson, K. H., y Lyons, W. B. (1995). Rare earth element geochemistry of Colour Lake, an acidic freshwater lake on Axel Heiberg Island, Northwest Territories, Canada. *Chem. Geol.*, 119: 209-223.
- Lee, J. H., y Byrne, R. H. (1992). Examination of comparative rare earth element complexation behavior using linear free-energy relationships. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 1127-1137.
- Lee, J. H., y Byrne, R. H. (1993). Complexation of the trivalent rare earth elements (Ce, Eu, Gd, Tb, Yb) by carbonate ions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57: 295-302.
- Miekeley, N., Couthino de Jesus, H., Porto da Silveira, C. L., Linsalata, P., y Morse, R. (1992a). Rare-earth elements in groundwaters from the Osamu Utsumi mine and Morro do Ferro analogue study sites, Poços de Caldas, Brazil. *J. Geochem. Explor.*, 45: 365-387.
- Miekeley, N., Couthino de Jesus, H., Porto da Silveira, C. L., y Degueldre, C. (1992b). Chemical and physical characterization of suspended particles and colloids in waters from the Osamu Utsumi mine and Morro do Ferro analogue study sites, Poços de Caldas, Brazil. *J. Geochem. Explor.*, 45: 409-437.
- Millero, F. J. (1992). Stability constants for the formation of rare earth inorganic complexes as a function of ionic strength. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 3123-3132.
- Möller, P., y Bau, M. (1993). Rare-earth patterns with positive cerium anomaly in alkaline waters from Lake Van, Turkey. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 117: 671-676.
- Nordstrom, D. K., Plummer, L. N., Langmuir, L., Busenberg, E., May, H. M., Jones, B. F., y Parkhurst, D. L. (1990). Revised chemical equilibrium data for major water-mineral reactions and their limitations. En: D. C. Melchior y R. L. Basset (eds.), *Chemical Modeling of Aqueous Systems II*, ACS Symp. Series, 416: 398-413.
- Nordstrom, D. K., McNutt, R. H., Puigdomènech, I., Smellie, J. A. T., y Wolf, M. (1992). Ground water chemistry and geochemical modelling of water-rock interactions at the Osamu Utsumi mine and Morro do Ferro analogue study sites, Poços de Caldas, Brazil. *J. Geochem. Explor.*, 45: 249-287.
- Nordstrom, D. K., Carlson-Foszcz, V., y Oreskes, N. (1995). Rare Earth element (REE) fractionation during acidic weathering of San Juan Tuff, Colorado. The Geological Society of America. 1995 Annual Meeting. New Orleans, Luisiana, noviembre 6-9, 1995. Abstracts with programs. GS-Geochemistry III, Sesión 70, A-199.
- Parkhurst, D. L., Thorstenson, D. C., y Plummer, L. N. (1990). *PHREEQE. A computer program for geochemical calculations*. US Geological Survey, Water Resources Investigations 80-96.
- Schiff, S., English, M., Eccelstone, M., Elgood, R., Hinton, M., y Pezzutto, L. (1991). Constraints on the origin of acidity in Colour Lake, Axel Heiberg Island (79° 25' N). En: T. D. Prowse y C. S. L. Ommanney (eds.), *Northern Hydrology: Selected Perspectives*, procedente de North Hidrology Symposium, NHRI Symposium n.º 6. Nat. Hydrol. Res. Int., Environ. Can. Saskatoon, Sask., págs. 303-318.
- Schiff, J., De Baar, H. J. W., y Millero, F. J. (1995). Vertical distributions and speciation of dissolved rare earth elements in the anoxic brines of Bannock Basin, eastern Mediterranean Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 3285-3299.
- Schorscher, H. D., y Shea, M. E. (1992). The regional geology of the Poços de Caldas alkaline complex: mineralogy and geochemistry of selected nepheline syenites and phonolites. *J. Geochem. Explor.*, 45: 25-51.
- Sholkovitz, E. R. (1992). Chemical evolution of rare earth elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 114: 77-84.
- Sholkovitz, E. R. (1995). The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquatic Geochemistry*, 1: 1-34.
- Wood, S. A. (1990). The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters. *Chem. Geol.*, 82: 159-186.

Recibido el 24 de enero de 1996
Aceptado el 15 de abril de 1996